BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

® Offenlegungsschrift

_® DE 199 45 980 A 1

(7) Aktenzeichen: 199 45 980.0 2 Anmeldetag: 24. 9. 1999 (43) Offenlegungstag: 29. 3.2001

၍ Int. Cl.⁷: C 08 L 23/06 C 08 F 10/02 // B65D 1/02,1/12

(7) Anmelder:

Elenac GmbH, 77694 Kehl, DE

(72) Erfinder:

Berthold, Joachim, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Böhm, Ludwig, Prof., 65795 Hattersheim, DE; Enderle, Johannes-Friedrich, Dr., 60318 Frankfurt, DE; Schubbach, Reinhard, Dipl.-Ing., 65527 Niedernhausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (3) Polyethylen Formmasse mit verbesserter ESCR-Steifigkeitsrelation und Schwellrate, Verfahren zu ihrer Herstellung und daraus hergestellte Hohlkörper
- Die Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von ≥ 0,940 g/cm3 besitzt und einen MFI_{190/5} im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min. Die erfindungsgemäße Formmasse enthält eine Menge von 30 bis 60 Gew.-% an niedermolekularem Ethylenhomopolymer A, das eine Viskositätszahl VZ_A im Bereich von 40 bis 150 cm³/g besitzt, eine Menge von 30 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Copolymer B aus Ethylen und einem weiteren Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen, das eine Viskositätszahl VZ_B im Bereich von 150 bis 800 cm³/g besitzt, und eine Menge von 1 bis 30 Gew.-% an ultrahochmolekularem Ethylenhomopolymer C, das eine Viskositätszahl VZ_C im Bereich von 900 bis 3000 cm 3 /g besitzt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen der Formmasse in einem Dreistufenprozess und Hohlkörper aus der erfindungsgemäßen Formmasse.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung und ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmasse in Gegenwart eines katalytischen Systems aus Ziegler Katalysator und Cokatalysator über eine mehrstufige aus aufeinanderfolgenden Flüssigphasenpolymerisationen bestehenden Reaktionsabfolge und aus der Formmasse durch Blasformextrusion hergestellte Hohlkörper.

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Formteilen und Behältnissen verwendet, weil für viele Formteile und Behältnisse ein Werkstoff mit besonders hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsfestigkeit und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt wird, der auch eine gute chemische Beständigkeit aufweist und insbesondere für Flaschen, Kanister und Treibstoffbehälter in Kraftfahrzeugen verwendet werden kann.

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich unter anderem auch zur Herstellung von Rohren eignet.

Ein Rohstoff mit einer noch weiter verbreiterten Molmassenverteilung ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde gefunden, daß der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Rohren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und Spannungsrißbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Die bekannten bimodalen Produkte zeichnen sich insbesondere durch eine gute Verarbeitbarkeit bei gleichzeitig herausragender Spannungsriss-Steifigkeitsrelation aus. Diese Eigenschaftskombination ist von besonderer Bedeutung bei
der Herstellung von Hohlkörpern wie Flaschen, Kanister und Treibstoffbehälter in Kraftfahrzeugen aus Kunststoff. Neben dieser Eigenschaftskombination ist aber für die Herstellung von Hohlkörpern aus Kunststoff eine möglichst hohe
Schwellrate der Kunststoffschmelze notwendig, weil die Schwellrate bei der Blasformextrusion unmittelbar dafür verantwortlich ist, dass sich die Wanddickensteuerung, die Ausbildung der Schweißnaht und die Verschweißbarkeit bei der
Fertigung im Betrieb optimal einstellen lassen. Es ist bekannt, dass sich Kunststoffe mit hohen Schwellraten mit sogenannten Phillips-Katalysatoren, das sind Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Chromverbindungen, gut erzeugen
lassen. Die so hergestellten Kunststoffe besitzen aber eine ungünstige Spannungsriss-Steifigkeitsrelation im Vergleich zu
den bekannten Kunststoffen mit bimodaler Molmassenverteilung.

Aus der EP-A-0 797 599 ist ein Verfahren bekannt, das in aufeinanderfolgenden Gasphasen- und Flüssigphasenpolymerisationen sogar ein Polyethylen mit einer trimodalen Molmassenverteilung liefert. Dieses Polyethylen eignet sich zwar schon sehr gut zur Herstellung von Hohlkörpern in Blasformextrusionsanlagen, ist jedoch in seinem Verarbeitungsverhalten noch verbesserungswürdig, wegen der noch zu niedrigen Schwellrate der Kunststoffschmelze.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber allen bekannten Werkstoffen ein noch besseres Verhältnis von Steifigkeit zu Spannungsrissfestigkeit realisieren läßt und das außerdem eine hohe Schwellrate seiner Schmelze besitzt, die bei der Herstellung von Hohlkörpern nach dem Blasformextrusionsverfahren eine optimale Wanddickensteuerung zulässt und gleichzeitig eine hervorragende Schweißnahtausbildung und Wanddickenverteilung ermöglicht.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Formmasse der eingangs genannten Gattung, deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass sie 30 bis 60 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 65 bis 30 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen und 1 bis 30 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylenhomo- oder -copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmasse in kaskadierter Suspensionspolymerisation und Hohlkörper aus dieser Formmasse mit ganz hervorragenden mechanischen Festigkeitseigenschaften.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23°C im Bereich von ≥ 0,940 g/cm³ und eine breite trimodale Molmassenverteilung. Das hochmolekulare Copolymer B enthält geringe Anteile von bis zu 5 Gew.-% an weiteren Olefinmonomereinheiten mit 4 bis 10 C-Atomen. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1 Octen oder 4-Methylpenten-1. Das ultrahochmolekulare Ethylenhomo- oder -copolymer kann gegebenenfalls eine Menge von 0 bis 10 Gew.-% an einem oder mehreren der vorstehend genannten Comonomeren enthalten.

Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt ferner einen Schmelzflussindex gemäß ASTM D 1238, ausgedrückt als MFI_{190/5}, im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min und eine Viskositätszahl VZ_{ges}, gemessen nach ISO/R 1191 in Dekalin bei einer Temperatur von 135°C im Bereich von 190 bis 700 cm³/g, vorzugsweise von 250 bis 500 cm³/g.

Die Trimodalität kann als Maß für die Lage der Schwerpunkte der drei Einzelmolmassenverteilungen mit Hilfe der Viskositätszahlen VZ nach ISO/R 1191 der in den aufeinanderfolgenden Polymerisationsstufen gebildeten Polymeren beschrieben werden. Hierbei sind folgende Bandbreiten der in den einzelnen Reaktionsstufen gebildeten Polymeren zu berücksichtigen:

Die an dem Polymer nach der ersten Polymerisationsstufe gemessene Viskositätszahl VZ_1 ist identisch mit der Viskositätszahl VZ_A des niedermolekularen Polyethylens A und liegt erfindungsgemäß im Bereich von 40 bis $180\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$.

VZ_B des in der zweiten Polymerisationsstufe gebildeten höhermolekularen Polyethylens B läßt sich nach der folgenden mathematischen Formel berechnen:

$$VZ_B = \frac{VZ_2 - w_1 \cdot VZ_1}{1 - w_1}$$

wobei w_1 für den Gewichtsanteil des in der ersten Stufe gebildeten niedermolekularen Polyethylens steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in den beiden ersten Stufen gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung, und VZ_2 für die Viskositätszahl, die an dem Polymer nach der zweiten Polymerisationsstufe gemessen

wird. Der für VZ_B errechnete Wert liegt normalerweise im Bereich von 150 bis 800 cm³/g.

VZ_C für das in der dritten Polymerisationsstufe gebildete ultrahochmolekulare Homo- oder Copolymer C berechnet sich nach der folgenden mathematischen Formel:

5

40

55

60

$$VZ_C = \frac{VZ_3 - w_2 \cdot VZ_2}{I - w_2}$$

wobei w₂ für den Gewichtsanteil des in den beiden ersten Stufen gebildeten Polyethylens mit bimodaler Molmassenverteilung steht, gemessen in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in allen drei Stufen gebildeten Polyethylens mit trimodaler Molmassenverteilung, und VZ₃ für die Viskositätszahl, die an dem Polymer nach der dritten Polymerisationsstufe gemessen wird und die identisch ist mit der oben bereits erwähnten VZ_{8es}. Der für VZ_C errechnete Wert liegt erfindungsgemäß im Bereich von 900 bis 3000 cm³/g.

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension oder bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist. Die Polymerisation wird dreistufig, d. h. in drei hintereinander geschalteten Stufen in Suspension in einem inerten, gesättigten Kohlenwasserstoff geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von zudosiertem Wasserstoff geregelt wird.

Die für die vorstehend beschriebene kaskadierte Fahrweise erforderliche Langzeitaktivität des Polymerisationskatalysators wird durch einen speziell entwickelten Ziegler Katalysator gewährleistet. Ein Maß für die Tauglichkeit dieses Katalysators ist seine extrem hohe Wasserstoffansprechbarkeit und seine über eine lange Zeitdauer von 1 bis 8 h gleichbleibend hohe Aktivität. Beispiele für einen derart tauglichen Katalysator sind die in den Patentschriften EP 0 532 551, EP 0 068 257 und EP 0 401 776 aufgeführten Umsetzungsprodukte von Magnesiumalkoholaten mit Übergangsmetallverbindungen des Titans, Zirkons oder Vanadiums und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I, II oder III des Periodensystems.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel. Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die erfindungsgemäße Fornmasse eignet sich besonders gut zur Herstellung von Hohlkörpern wie Kraftstoffkanister, chemikalienresistente Gebinde, Kanister, Fässer und Flaschen, indem die Polyethylen Fornmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepreßt und dort abgekühlt wird.

Für die Verarbeitung zu Hohlkörpern können sowohl konventionelle Einschneckenextruder mit glatter Einzugszone als auch Hochleistungsextruder mit feingenutetem Zylinder und förderwirksamem Einzug eingesetzt werden. Die Schnecken werden typischerweise als Dekompressionsschnecken ausgelegt mit einer Länge von 25 bis 30 D (D = \emptyset). Die Dekompressionsschnecken besitzen eine Austragszone, in der Temperaturunterschiede in der Schmelze ausgeglichen werden und in der die durch Scherung entstandenen Relaxationsspannungen abgebaut werden sollen.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Die Polymerisation von Ethylen wurde in einem kontinuierlichen Verfahren in drei hintereinander in Serie geschalteten Reaktoren betrieben. In den ersten Reaktor wurde ein Polymerisationskatalysator, ausreichend Suspensionsmittel, Ethylen und Wasserstoff eingespeist. Die Menge an Ethylen und Wasserstoff wurde so eingestellt, dass auf neun Volumenteile Ethylen ein Volumenteil Wasserstoff entfiel.

Der Polymerisationskatalysator setzt sich aus einem Prokatalysatorfeststoff (erhalten aus der Umsetzung eines Magnesiumalkoholates mit einer Übergangsmetallverbindung des Titans, Zirkons, Vanadiums und einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems in einem inerten gesättigten Kohlenwasserstoff) und einem Cokatalysator (bestehend aus einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe I, II oder III des Periodensystems) zusammen.

In den ersten Reaktor wurden der Prokatalysator und der Cokatalysator/Triethylaluminium im Verhältnis 1/10 (mol/mol) kontinuierlich zudosiert.

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 76°C und einem Druck von 0,78 MPa über eine Zeitdauer von 3,3 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 67–68 Vol.% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 16 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C₄-Comonomer auf 0,6 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H₂-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84°C und einem Druck von 0,5 MPa über eine Zeitdauer von 0,9 h durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf < 5 Vol.% sowie die Menge an C₄-Comonomer auf 0,5 Vol.% reduziert.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 47°C und einem Druck von < 0,23 MPa über eine Zeitdauer von 0,5 h durchgeführt.

Die den dritten Reaktor verlassende Polymersuspension wird nach Abtrennen des Suspensionsmittels und Trocknen der Granulierung zugeführt.

Die für die nach Beispiel 1 hergestellte Polyethylen-Formmasse geltenden Viskositätszahlen und Mengenanteile w_A, w_B und w_C an Polymer A, B und C sind zusammen mit den entsprechenden Daten der Beispiele 2 bis 4 in der später auf-

3

geführten Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Beispiel 1 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt: Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 82°C und einem Druck von 0,89 MPa über eine Zeitdauer von 2,6 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 68 Vol.% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 10 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C₄-Comonomer auf 0,7 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H₂-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,37 MPa über eine Zeitdauer von 1,1 h durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf 0,6 Vol.% sowie die Menge an C₄-Comonomer auf 0,8 Vol.% reduziert.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,15 MPa über eine Zeitdauer von 0,6 h durchgeführt.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Beispiel 2 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt: Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,74 MPa über eine Zeitdauer von 2,1 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 65 Vol.% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 4,1 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C₄-Comonomer auf 1,1 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H₂-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,24 MPa über eine Zeitdauer von 0,9 h durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf 1,1 Vol.% sowie die Menge an C₄-Comonomer auf 0,8 Vol.% reduziert.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 0,12 MPa über eine Zeitdauer von 0,5 h durchgeführt.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Beispiel 3 wurde mit folgenden Änderungen nachgestellt: Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,82 MPa über eine Zeitdauer von 2,2 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 74 Vol,% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 4,0 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C4-Comonomer auf 1,3 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H₂-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 0,20 MPa über eine Zeitdauer von 0,9 h durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde in den dritten Reaktor überführt und die Wasserstoffmenge im Gasraum auf 1,0 Vol.% sowie die Menge an C₄-Comonomer auf 1,0 Vol.% reduziert.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 0,08 MPa über eine Zeitdauer von 0,5 h durchgeführt.

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel	1	2 ·	3	4	VB	7
W _A	0,35	0,45	0,55	0,55	0,52	5
W _B	0,55	0,45	0,35	0,35	0,48	10
W _C	0,10	0,10	0,10	0,10	0	1 "
$VZ_1 [cm^3/g]$	80	80	100	60	55 .	15
MFR(2) Pulver	3,5	2,3	2,0	2,8	0,52	
MFR(3) Pulver	1,2	0,7	0,55	0,56		20
VZ _{ges} Pulver	316	328	404	378	333	
MFR/5 [g/10'] Gran.	1,07	0,55	0,30	0,36	0,40	25
MFR/21,6 [g/10']Gran.	17,9	11	9,5	13,1	13,4	30
FRR 21,6/5 Granulat	17	` 20	31,6	36,3	33,6	35
VZ [cm³/g] Granulat	306	325	392	373	329	
Dichte [g/cm³] Gran.	0,954	0,953	0,953	0,954	0,954	40
Bruch- zähigkeit 0°C [kJ/m²]	9,6	10,7	12,6	7,8	6	45
BKM [N/mm²]	1270	1200	1240	1280	1275	50
SR- Rheometer	200	151	153	143	91	55
Risstest [h]	3,7	16	54,2	54,1/54	39	60

Die Kerbschlagzähigkeit_{ISO} wird nach der ISO 179 gemessen. Die Dimension der Probe beträgt $10 \times 4 \times 80$ mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45°, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenutet wird.

Der Biegekriechmodul wird nach DIN 54852-Z4 als Einminutenwert gemessen.

Vergleichsbeispiel

Es wurde ein bimodales Produkt mit vergleichbaren Produktkenndaten (MFR, Dichte, VZ) hergestellt.

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84°C und einem Druck von 0,90 MPa über eine Zeitdauer von 4,2 h bei einem Wasserstoffgehalt im Gasraum von 76 Vol.% durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem die Menge an Wasserstoff auf 3,0 Volumenteile im Gasraum reduziert und die Menge an C₄-Comonomer auf 1,9 Volumenteile im Gasraum angehoben war. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H₂-Zwischenentspannung.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83°C und einem Druck von 0,21 MPa über eine Zeitdauer 1.3 h durchgeführt.

Tabelle 2

HK-Prüfung auf Bekum BAE 3,500 ml Rundflasche

15	5						
		1	2	3	4	VB 1	
	Тур		GX 4047	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
20	CM-Nr.	940419	940431	940424	940425		
	Grundspalt	150	150	150	150	(600)?	
25	Drehzahl	17,7	17,7	17,7	17,7		
	[u/min]						
30	Blaszeit	15	14,0	12,0	11,2	12	
30	[sec]						
	Gewicht	41,4	37,4	36,0	35,6	38	
35	[g]						
	Wanddicke	1,2	1,00	0,90	0,85		
40	[mm]						
		2,0	2,0	1,0	1,0	(0,5)	
	dicke					(V-Kerbe)	
45	[mm]						
	Schmelzbruch	2	2	2	2	2	
50	[Note]						
	Stippen	2	2	2	3	1	
55	[Note]						
	Bemerkung	matt	matt	matt	matt	matt	
			·		·	L	

Patentansprüche

60

65

1. Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Gesamtdichte von $\geq 0,940$ g/cm³ besitzt und einen MFI_{190/5} im Bereich von 0,01 bis 10 dg/min, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Menge von 30 bis 60 Gew.-% an niedermolekularem Ethylenhomopolymer A enthält, das eine Viskositätszahl VZ_A im Bereich von 40 bis 150 cm³/g, besitzt, eine Menge von 30 bis 65 Gew.-% an hochmolekularem Copolymer B aus Ethylen und einem weiteren Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen, das eine Viskositätszahl VZ_B im Bereich von 150 bis 800 cm³/g, besitzt, und eine Menge von 1 bis 30 Gew.-% an ultrahochmolekularem Ethylenhomo- oder -copolymer C, das eine

Viskositätszahl VZ_C im Bereich von 900 bis 3000 cm³/g besitzt.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine hervorragende Verarbeitbarkeit zu Hohlkörpern aller Art, ausgedrückt durch eine Schwellrate im Bereich von 100 bis 300%, besitzt.

3. Verfahren zum Herstellen einer Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C, einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators durchgeführt wird, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation dreistufig geführt wird, wobei die Molmasse des in jeder Stufe hergestellten Polyethylens jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.

4. Verwendung einer Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Hohlkörpern wie Kraftstoffbehälter, Kanister, Fässer oder Flaschen, wobei die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird.

- Leerseite -